PATENT 2185-343P

· 7.75.

IN THE U.S. PATENT AND MARK OFFICE

Applicant:

Yasunori UETANI et al.

Serial No.:

09/323,230

Group:

1752

Filed:

June 1, 1999

Examiner: Unassigned

For:

A POSITIVE RESIST COMPOSITION

LETTER

Assistant Commissioner for Patents Washington, DC 20231

July 15, 1999

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicants hereby claim the right of priority based on the following applications:

Country	Application No.	<u>Filed</u>	
Japan	10-152735	June 2, 1998	
Japan	10-299477	October 21, 1998	

A certified copy of the above-noted applications are attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By_

Andrew D. Meikle Reg. No. 32,868 P.O. Box 747

Falls Church, VA 22040-0747

(703) 205-8000

ADM/bsh Attachment

Enventori: Ya sunori UETANI dal 5. N. 1 09/323,230

Fled: June 1, 1999 Docket: 2185-343P Birch, Stewart, Kolasch : Birch, Lif

(703)205-8000

日

PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

1998年 6月 2日

出願番 Application Number:

平成10年特許願第152735号

出 Applicant (s):

住友化学工業株式会社

1999年 5月28日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office

保佐山及

【書類名】

特許願

【整理番号】

P149312

【提出日】

平成10年 6月 2日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

G03F 7/004 501

H01L 21/027

【発明の名称】

ポジ型レジスト組成物

【請求項の数】

4 .

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業

株式会社内

【氏名】

上谷 保則

【発明者】

【住所又は居所】

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業

株式会社内

【氏名】

森馬 洋

【発明者】

【住所又は居所】

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業

株式会社内

【氏名】

高田 佳幸

【特許出願人】

【識別番号】

000002093

【氏名又は名称】

住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】

06-220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】

06-220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

010238

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9701007

【プルーフの要否】

要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

ポジ型レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ノボラック樹脂を含むアルカリ可溶成分、感放射線性キノンジアジド化合物、 及び下式(I)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は互いに独立に、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリール、カルボキシル又はアルコキシカルボニルを表す)

で示されるチオキサントン化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項2】

アルカリ可溶成分が、さらに分子量 1,000以下のアルカリ可溶性フェノール系 化合物を含有する請求項1記載の組成物。

【請求項3】

チオキサントン化合物が、チオキサントン、1-、2-、3-又は4-クロロチオキサントン、1-、2-、3-又は4-メチルチオキサントン、1-、2-、3-又は4-エチルチオキサントン、1-、2-、3-又は4-イソプロピルチオキサントン、チオキサントン1-カルボン酸メチル及び1-メチルチオキサントン1-カルボン酸メチル及び1-メチルチオキサントン1-

【請求項4】

チオキサントン化合物が、アルカリ可溶成分100重量部あたり0.01~5重量部存在する請求項1~3のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ可溶性ノボラック樹脂及び感放射線性キノンジアジド化合物を含有し、半導体集積回路の微細加工に好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

半導体集積回路の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィープロセスが採用されており、レジスト組成物のなかでもポジ型のものは、一般に解像度に優れることから、多く用いられている。ポジ型レジストは、一般にアルカリ可溶成分と感放射線成分を含有するものである。具体的には、アルカリ可溶成分としてのノボラック樹脂及び感放射線成分としてのキノンジアジド化合物を含有し、アルカリ不溶性であるキノンジアジド化合物が放射線の作用により分解してカルボキシル基を生じ、アルカリ可溶性になることを利用するノボラック/キノンジアジド系のレジストが一般的に知られている。

[0003]

そして、集積回路については近年、高集積化に伴う微細化が進み、サブミクロンのパターン形成が要求されるようになっている。その結果、一層優れた解像度を示すポジ型レジスト組成物が求められている。このようなパターンの微細化に対して、酸発生剤による化学増幅作用を利用した、いわゆる化学増幅型のレジストも一部で採用されているが、ノボラック/キノンジアジド系レジストに対する需要も依然として根強い。

[0004]

ノボラック/キノンジアジド系ポジ型レジストの解像度を上げるためには、感放射線性キノンジアジド化合物の量を増やすことが考えられるが、キノンジアジド化合物の量を増やしすぎると、レジストの光吸収が大きくなってプロファイルが悪化し、矩形のパターン形状が得られなくなるという限界があった。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明の目的は、ノボラック/キノンジアジド系ポジ型レジストにおい

て、他のレジスト諸性能をあまり犠牲にすることなく、解像度を向上させること にある。

[0006]

研究の結果、アルカリ可溶性ノボラック樹脂及び感放射線性キノンジアジド化 合物を含有するポジ型レジスト組成物にある種の化合物を配合することにより、 解像度が改良されることを見出し、本発明を完成した。

[0007]

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、ノボラック樹脂を含むアルカリ可溶成分、感放射線性キノンジアジド化合物、及び下式(I)

[0008]

[0009]

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は互いに独立に、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリール、カルボキシル又はアルコキシカルボニルを表す)

で示されるチオキサントン化合物を含有するポジ型レジスト組成物を提供するも のである。

[0010]

【発明の実施の形態】

本発明のレジスト組成物は、アルカリ可溶成分としてのノボラック樹脂及び感放射線成分としてのキノンジアジド化合物を含有する。ノボラック樹脂は、この種のポジ型レジスト組成物におけるアルカリ可溶成分として一般的に用いられているものでよく、通常は、フェノール系化合物とアルデヒドとを酸触媒の存在下に縮合させて得られる。

[0011]

ノボラック樹脂の製造に用いられるフェノール系化合物としては、例えば、フェノール、o-、m-又はp-クレゾール、2,3-、2,5-、3,4-又は3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、2ー、3ー又は4ーtertーブチルフェノール、2ーtertーブチルー4ー又は-5-メチルフェノール、2ー、4ー又は5-メチルレゾルシノール、2ー、3ー又は4ーメトキシフェノール、2,3-、2,5-又は3,5-ジメトキシフェノール、2ーメトキシレゾルシノール、4ーtertーブチルカテコール、2ー、3ー又は4ーエチルフェノール、2,5-又は3,5-ジエチルフェノール、2,3,5-トリエチルフェノール、2,5-又は3,5-ジエチルフェノール、2,3,5-トリエチルフェノール、2ーナフトール、1,3-、1,5-又は1,7-ジヒドロキシナフタレン、キシレノールとヒドロキシベンズアルデヒドとの縮合により得られるポリヒドロキシトリフェニルメタン系化合物などが挙げられる。これらのフェノール系化合物は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0012]

ノボラック樹脂の製造に用いられるアルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ローブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ピバルアルデヒド、ローヘキシルアルデヒド、アクロレイン及びクロトンアルデヒドのような脂肪族アルデヒド類、シクロヘキサンアルデヒド、シクロペンタンアルデヒド、フルフラール及びフリルアクロレインのような脂環式アルデヒド類、ベンズアルデヒド、oー、mー又はpーメチルベンズアルデヒド、pーエチルベンズアルデヒド、2,4ー、2,5ー、3,4ー又は3,5ージメチルベンズアルデヒド、oー、mー又はpーヒドロキシベンズアルデヒド、oー、mー又はpーヒドロキシベンズアルデヒド、oー、mー又はpーヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド及びケイ皮アルデヒドのような芳香脂肪族アルデヒド、フェニルアセトアルデヒド及びケイ皮アルデヒドのような芳香脂肪族アルデヒド類などが挙げられる。これらのアルデヒド類のなかでは、工業的に入手しやすいことから、ホルムアルデヒドが好ましく用いられる。

[0013]

フェノール系化合物とアルデヒドとの縮合に用いられる酸触媒の例としては、 塩酸、硫酸、過塩素酸及び燐酸のような無機酸、蟻酸、酢酸、シュウ酸、トリク ロロ酢酸及びpートルエンスルホン酸のような有機酸、酢酸亜鉛、塩化亜鉛及び 酢酸マグネシウムのような二価金属塩などが挙げられる。これらの酸触媒も、そ れぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。縮合反応は常法 に従って行うことができ、例えば、60~120℃の範囲の温度で2~30時間 程度行われる。

[0014]

1 1

縮合により得られるノボラック樹脂は、例えば分別などの操作を施し、低分子量成分を少なくしておくのが好ましい。具体的には、分子量 1,000以下の範囲の成分をゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)パターンにおける面積比で表したときに、未反応のフェノール系化合物を除く全パターン面積に対して 2 5 %以下にしておくのが好ましい。ここでパターン面積は、 2 5 4 nmのUV検出器を用いて測定したものを意味し、分子量はポリスチレンを標準品とする値である。

[0015]

こうして高分子量成分を多くしたノボラック樹脂に、分子量 1,000以下のアルカリ可溶性フェノール系化合物を加えることも有効である。このようなアルカリ可溶性フェノール系化合物は、分子構造中にフェノール性水酸基を少なくとも2個有するのが好ましく、例えば、特開平 2-275955 号公報 (= USP 5,456,955 + USP 5,456,996) や特開平 2-2560 号公報、特開平 4-37750 号公報に記載のものなどが挙げられる。分子量 1,000以下のアルカリ可溶性フェノール系化合物を用いる場合は、ノボラック樹脂とアルカリ可溶性フェノール系化合物の合計量を基準として、3~40重量%の範囲で存在させるのが好ましい。このような低分子量のアルカリ可溶性フェノール系化合物は、本発明におけるアルカリ可溶成分の一部とみなすことができる。

[0016]

また感放射線性キノンジアジド化合物も、ノボラック/キノンジアジド系ポジ型レジストの感放射線成分として一般的に用いられているものでよく、通常は、フェノール性水酸基を有する化合物の o ーキノンジアジドスルホン酸エステルで

ある。好ましくは、フェノール性水酸基を少なくとも3個有するポリヒドロキシ化合物の1,2ーナフトキノンジアジドー5ー若しくは-4ースルホン酸エステル又は1,2ーベンゾキノンジアジドー4ースルホン酸エステルである。これらのエステルは、上記のフェノール性水酸基を有する化合物を、トリエチルアミン等の塩基の存在下に、oーキノンジアジドスルホン酸ハライドと反応させることにより製造できる。このような感放射線性キノンジアジド化合物は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0017]

本発明のポジ型レジスト組成物におけるアルカリ可溶成分と感放射線性キノンジアジド化合物との割合は、レジストのタイプによっても異なるが、一般にはアルカリ可溶成分、すなわち、ノボラック樹脂及び任意に用いられる低分子量のアルカリ可溶性フェノール系化合物の合計100重量部に対して、キノンジアジド化合物10~100重量部程度の範囲から選択される。このキノンジアジド化合物の好ましい含有量は、アルカリ可溶成分100重量部に対して10~50重量部程度である。

[0018]

本発明のポジ型レジスト組成物は、以上説明したようなノボラック樹脂及びキノンジアジド化合物に加えて、前記式(I)で示されるチオキサントン化合物を含有する。式(I)の定義において、ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素などであることができ、アルキル及びアルコキシ(アルコキシカルボニルのアルコキシを含む)は、それぞれ例えば、炭素数1~6程度であることができ、そしてアリールは、フェニルやナフチルなどであることができる。アリールを構成するフェニルやナフチルには、炭素数1~6程度のアルキル、炭素数1~6程度のアルコキシ、ハロゲン及びニトロのような置換基が結合していてもよい。式(I)のチオキサントン化合物として、具体的には以下のようなものを挙げることができる。

[0019]

チオキサントン、

1-、2-、3-又は4-クロロチオキサントン、

1-、2-、3-又は4-メチルチオキサントン、

1-、2-、3-又は4-エチルチオキサントン、

1-、2-、3-又は4-イソプロピルチオキサントン、

チオキサントン-1-カルボン酸メチル、

7-メチルチオキサントン-3-カルボン酸メチルなど。

[0020]

これらのチオキサントン化合物は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。またこのチオキサントン化合物は、一般にはアルカリ可溶成分100重量部あたり、0.01~5重量部程度の割合で存在させるのが好ましい。この量があまり少ないと、本発明の効果が十分でなくなり、またその量があまり多いと、感度が遅くなる。

[0021]

本発明のポジ型レジスト組成物は、以上説明したノボラック樹脂を含むアルカリ可溶成分、キノンジアジド化合物及びチオキサントン化合物を必須に含有するものであるが、その他必要に応じて、ノボラック樹脂以外の樹脂や、染料、界面活性剤など、この分野で慣用されている各種の添加物を少量含有することもできる。また、アルカリ分解性の化合物、例えば、本出願人の先の出願に係る特願平9-54483号で提案したような、アルカリ現像液の作用により分解して酸を生じる酸発生剤を加えることも有効である。このようなアルカリ分解性の化合物を含有させれば、パターンプロファイルの向上に寄与しうる。

[0022]

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記の各成分を溶剤に溶解してレジスト液とされ、シリコンウェハーなどの基体上に塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で通常用いられているものであることができる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテル類、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、プロピレングリコールエノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノエチルエーテルのようなグリコールエーテル類、乳酸エチ

ル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、γ-ブチロラクトンのような環状エステル類などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0023]

基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのために放射線が照射され、次いで必要によりポストエキスポジャーベークが施された後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で知られている各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2ーヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

[0024]

【実施例】

次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの 実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表 す%、部及び割合は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、 ポリスチレンを標準品としてGPCにより測定した値である。

[0025]

参考例1 (ノボラック樹脂の製造)

反応容器に、m-クレゾールを62%含むm-/p-混合クレゾール479.7部、p-クレゾール115.1部、2,5-キシレノール268.75部、シュウ酸2水和物39.3部、90%酢酸水溶液261.8部、及びメチルイソブチルケトン803.1部を仕込み、80℃まで昇温する。そこに37%ホルマリン463.2部を30分かけて滴下し、さらに昇温して92℃で還流状態を維持しながら13時間反応を行う。反応終了後、メチルイソブチルケトン486.2部を仕込み、次に水1823.2部を加えて洗浄し、分液する操作を6回行う。洗浄終了後、油層を濃縮して、ノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液を得る。この樹脂の重量平均分子量は、約4,400となる。この溶液にメチルイソブチルケトンを加えて20%濃度まで希釈し、この20%溶液400部にn-ヘプタン545.2部を攪

拌しながら加え、さらに60℃で30分間攪拌後、静置し、分液する。その下層76.3部を400部の2-ヘプタノンで希釈し、次に濃縮して、ノボラック樹脂の2-ヘプタノン溶液109.7部を得る。このノボラック樹脂を樹脂Aとする。この樹脂の重量平均分子量は約7,200、GPCパターンにおける分子量1,000以下の範囲の面積比は約20%となる。

[0026]

参考例2 (別のノボラック樹脂の製造)

反応容器に、m-クレゾール486.6部、2,5-キシレノール219.6部、シュウ酸2水和物31.8部、90%酢酸水溶液214.2部、及びメチルイソブチルケトン635.0部を仕込み、80℃まで昇温する。 そこに37%ホルマリン450.9部を30分かけて滴下し、さらに昇温して92℃で還流状態を維持しながら11時間反応を行う。反応終了後、メチルイソブチルケトン461.5部を仕込み、次に、水1500部を加えて洗浄し、分液する操作を6回行う。洗浄終了後、油層を濃縮して、ノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液を得る。この樹脂の重量平均分子量は、約4,800となる。 この溶液にメチルイソブチルケトンを加えて22%濃度まで希釈し、この22%溶液400部に、nーヘプタン271.2部を攪拌しながら加え、さらに60℃で30分間攪拌後、静置し、分液する。その下層91.4部を400部の2ーヘプタノンで希釈し、次に濃縮して、ノボラック樹脂の2ーヘプタノン溶液135.8部を得る。このノボラック樹脂をはカン溶液135.8部を得る。このノボラック樹脂を樹脂Bとする。この樹脂の重量平均分子量は約6,100、GPCパターンにおける分子量1,000以下の範囲の面積比は約20%となる。

[0027]

実施例1~4及び比較例1~2

[0028]

[0029]

と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリドとの反応モル比1: 2.2の縮合物を6部、以下に示すチオキサントン化合物をそれぞれ表1に記載の量、及び溶剤として2-ヘプタノンを用い、ノボラック樹脂溶液からの持ち込み分を含めて2-ヘプタノンが合計50部となるように混合し、溶解した。

[0030]

チオキサントン化合物

D:チオキサントン

E:2-クロロチオキサントン

F:日本化薬社販売の"KAYACURE ITX" (2-イソプロピルチオキサントンと 4-イソプロピルチオキサントンの混合物)

[0031]

得られたそれぞれの溶液をフッ素樹脂フィルターで濾過してレジスト液を調製し、そのレジスト液を、ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコンウェハーにスピンコートし、ダイレクトホットプレート上にて90%で60秒間のプリベークを行って、膜厚 0.85μ mのレジスト膜を形成させた。こうしてレジスト膜が形成されたウェハーに、i線ステッパー [(株)ニコン製の"NSR-2005 i9C"、NA=0.57、 σ =0.60]を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。次にホットプレート上にて、110%、60秒の条件でポストエキスポジャーベークを行った後、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。

[0032]

現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、それぞれの実効感度及び解像 度を以下のようにして評価し、結果を表1に示した。



[0033]

実効感度: 0.40μ mラインアンドスペースパターンの断面が1:1となる 露光量で表示した。

[0034]

解像度: 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小 線幅で表示した。

[0035]

【表1】

例 No.	樹脂	チオキサントン化合物	実効感度	解像度
実施例1	A/B = 30/70	D 0.2部	310 msec	0.255 μ m
" 2	A/B = 30/70	E 0.2部	350 msec	0.25 μm
<i>"</i> 3	A/B = 30/70	F 0.2部	350 msec	0.25 μm
<i>"</i> 4	A/B = 15/85	F 0.3部	350 msec	0.25 μm
比較例1	A/B = 30/70	なし	200 msec	0.30 μm
" 2	A/B = 60/40	なし	360 msec	0.27 μm

[0036]

表1に示したように、実施例のものは、比較例1に比べて、解像度が向上している。また、比較例1におけるノボラック樹脂の組成を比較例2のように変更することで、感度は遅くなるものの、解像度をある程度高めることができるが、実施例のものは、この比較例2に比べても、感度及び解像度が向上している。

[0037]

【発明の効果】

本発明によれば、ノボラック樹脂及びキノンジアジド化合物に加えてチオキサントン化合物を配合したことで、解像度に優れたポジ型レジスト組成物が得られる。またこの組成物は、感度や焦点深度、プロファイルなど、レジスト諸性能も



良好である。したがってこの組成物は、半導体集積回路の一層の微細化に有効で ある。 【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 解像度に優れたノボラック/キノンジアジド系のポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 ノボラック樹脂を含むアルカリ可溶成分、感放射線性キノンジアジド化合物、及び下式(I)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は互いに独立に、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリール、カルボキシル又はアルコキシカルボニルを表す)

で示されるチオキサントン化合物を含有するポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000002093

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

【氏名又は名称】

住友化学工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100093285

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化

学工業株式会社内

【氏名又は名称】

久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】

100094477

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化

学工業株式会社内

【氏名又は名称】

神野 直美

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社